

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-127258
 (43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

 B32B 3/30
 B32B 27/00
 D06N 3/06

(21)Application number : 2001-322348

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2001

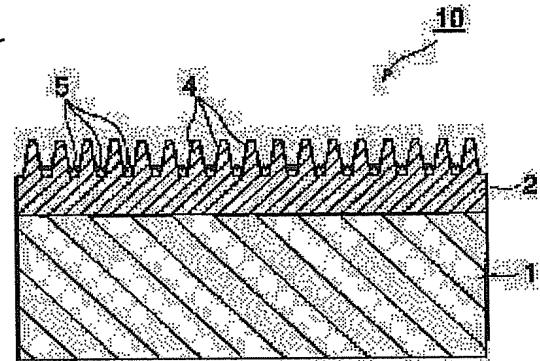
(72)Inventor : SUDO KENICHIRO
 MATSUDAIRA KOICHIRO

(54) RELEASE SHEET AND SYNTHETIC LEATHER MANUFACTURED BY USING THE RELEASE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a release sheet which is used for the manufacture of a synthetic leather and can impart a matte finish or a peach skin finish appearance and feel to the surface of a synthetic leather and further, is used for the repeated manufacture of a synthetic leather of a varying color without color migration, and a synthetic leather with a high matte finish or a peach skin finish surface manufactured using the release sheet.

SOLUTION: The release sheet 10 is constituted of a releasable resin layer 2 with fine irregularities formed at least on the surface, formed on a base sheet 1 and a releasable transparent synthetic resin applied in such a way that it remains at the bottoms of the recessed parts of the fine irregularities. When especially the peach skin finish surface is formed, the fine irregularities preferably show that the arithmetic mean roughness Ra is 0.5 to 15 μm and the average interval Sn is 0.5 to 10 μm and the average gradient θ_a is 45 to 90°. Thus it is possible to use the release paper 10 safely and repeatedly for the manufacture of the synthetic leather of a varying color with a matte finish or a peach skin finish surface.



【特許請求の範囲】
【請求項1】少なくとも基材シートと該基材シートの一方の面に設けられた離型性樹脂層とで形成される離型シートであって、該離型性樹脂層が表面に微細な凹凸を備えると共に、該微細な凹凸の凹部の底部に離型性を有する透明な合成樹脂が残存するように設けられていることを特徴とする離型シート。

【請求項2】前記微細な凹凸が、その算術平均粗さ(Ra)が0.5~15μmで、凹凸の平均間隔(Sm)が0.5~10μmで、凹凸の平均傾斜(θa)が45°以上、90°未満となるように設けられていることを特徴とする請求項1記載の離型シート。

【請求項3】前記離型性樹脂層が、無機及び/又は有機の微粒子を含有する樹脂の塗膜層で形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の離型シート。

【請求項4】前記基材シートと離型性樹脂層の間に平滑性向上層が設けられていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の離型シート。

【請求項5】前記請求項1乃至4のいずれかに記載の離型シートを用いて製造された合成皮革。

【請求項6】前記合成皮革の表皮層の最外層が、透明樹脂層で形成されていることを特徴とする請求項5に記載の合成皮革。

【請求項7】前記透明樹脂層が、離型性を有することを特徴とする請求項6に記載の合成皮革。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、離型シート及びそれを用いて製造された合成皮革に関し、更に詳しくは、合成皮革の製造に好適に用いられる離型シートであって、合成皮革の表皮層の表面に、マット調などの微細な凹凸やピーチスキン感と呼ばれるピーチスキンに似た外観と触感を与える離型シートと、それを用いて製造されたマット調、或いはピーチスキン調の繊細な外観と触感を備えた合成皮革に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から製造されている合成皮革には、ポリウレタンレザー、セミ合皮、塩化ビニルレザー(PVCレザーともよばれる)などがある。ポリウレタンレザーの製造方法としては、例えば、離型シート上にペースト状の表皮層用ポリウレタン樹脂を塗布し、乾燥、固化させた後、例えば2液反応型ポリウレタン系接着剤などで基布と貼り合わせて、50~70°Cの熟成室内で2~3日反応させた後で、離型シートを剥がしてポリウレタンレザー(以下、PUレザーと略記する)を製造する方法がある。

【0003】また、セミ合皮の製造方法としては、離型シート上にペースト状の表皮層用ポリウレタン樹脂を塗布し、乾燥、固化させた後、ポリ塩化ビニル発泡層を形成して基布と貼り合わせ、その後、離型シートを剥がし

てセミ合皮を製造する方法がある。そして、PVCレザーの製造方法としては、離型シート上にポリ塩化ビニルゾールを塗布し、加熱、ゲル化させた後、ポリ塩化ビニル発泡層を形成して基布と貼り合わせ、その後、離型シートを剥がしてPVCレザーを製造する方法がある。

【0004】このような合成皮革の製造方法で使用される離型シートとしては、例えば、PUレザーの製造用には、基材紙に離型層としてポリプロピレンを厚さ20~50μm程度に積層して形成した離型シートが使用されている。また、セミ合皮、またはPVCレザーの製造用には、基材紙に離型層としてメチルベンテン系樹脂を厚さ20~50μm程度に積層して形成した離型シート、または基材紙に離型層としてアクリル系樹脂を厚さ20~120μm程度に積層して形成した離型シートが使用されている。更に、基材シートに離型層としてシリコーン樹脂を積層した離型シートも使用されている。このような離型シートには、必要に応じて凹凸模様の型付け加工が施され、合成皮革の表面にその凹凸による模様付けが行われている。また、このような離型シートは、合成皮革を製造する際、経済性の面から複数回繰り返し使用することが行われている。

【0005】上記のような離型シートを用いて合成皮革を製造する場合、特に、合成皮革の表面に高度のマット感やピーチスキン感を付与したい場合には、離型シートの表面に微細な凹凸を形成する必要があり、このような微細な凹凸を表面に形成した離型シートを用いて合成皮革を製造すると、最終工程で離型シートを剥がした時、微細な凹凸の凹部に入り込んだ表皮層の樹脂が途中で引きちぎられて、その一部が離型シートの凹部の底部に残存するようになる。そして、この引きちぎられた樹脂の破断面は、合成皮革側も離型シートに残存する側も不規則な凹凸形状となり、この形状は合成皮革の表面に優れたマット感やピーチスキン感を付与するためにはむしろ好ましい形状であり、これにより合成皮革の表面に優れたマット感やピーチスキン感を付与することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、離型シートは、複数回繰り返し使用するものであり、離型シートの凹部の底部に残存する樹脂も100%確実に固定されている訳ではないので、繰り返し使用するうちには、極一部であっても、後から製造する合成皮革の表皮層の樹脂と入れ替わることがある。従って、同一色の合成皮革を続けて製造する場合は問題ないが、異なる色の合成皮革を製造する場合には、前に製造した合成皮革の表皮層の樹脂が、後から製造する合成皮革の表面に転移して色調が損なわれる問題があった。

【0007】本発明はこのような問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、合成皮革の製造に好適に使用できる離型シートであって、合成皮革の表面に、優れたマット感、或いはピーチスキン

感を付与できると共に、異なる色の合成皮革を繰り返し製造しても、前に製造した合成皮革の色の影響を受けることがなく、安全に繰り返し使用することのできる離型シートと、それを用いて製造されたマット感、或いはビーチスキン感に優れた合成皮革を生産性よく提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、以下の本発明により解決することができる。即ち、請求項1に記載した発明は、少なくとも基材シートと該基材シートの一方の面に設けられた離型性樹脂層とで形成される離型シートであって、該離型性樹脂層が表面に微細な凹凸を備えると共に、該微細な凹凸の凹部の底部に離型性を有する透明な合成樹脂が残存するように設けられていることを特徴とする離型シートからなる。

【0009】上記において、離型性樹脂層の表面に形成された微細な凹凸の凹部の底部に離型性を有する透明な合成樹脂が残存するように設ける方法は、特に限定はされないが、例えば、①離型性を有する透明な合成樹脂の塗布液を、離型性樹脂層表面の微細な凹凸面に塗布し、乾燥して皮膜を形成させた後、それを剥がす方法で、微細な凹凸の凹部に入り込んだ前記合成樹脂が、部分的に破断され、その一部が凹部の底部に残存するようにして設けてもよく、また、②離型性を有する透明な合成樹脂の塗布液を、離型性樹脂層表面の微細な凹凸面に塗布し、ワイピングロールなどで表面の塗布液を拭き取り、凹部の底部に塗布液を残存させて乾燥する方法で設けてもよい。更に、③合成皮革の表面の表皮層を、着色樹脂層とその外側に設けられた離型性を有する透明な合成樹脂層とで形成する場合は、離型シートの離型性樹脂層表面の微細な凹凸面に、先ず、離型性を有する透明な合成樹脂層用の塗布液を塗布、乾燥し、次いで、着色樹脂層用の塗布液を塗布し、乾燥、固化させた後、常法に従って、その上に基布を貼り合わせ、その後、離型シートを剥がす方法で、前記①の方法と同様に、微細な凹凸の凹部に入り込んだ離型性を有する透明な合成樹脂を部分的に破断させ、その一部を凹部の底部に残存させることができる。これらの中から、合成皮革の表面に形成する微細な凹凸の形状、即ち、ビーチスキン調の纖細な凹凸を形成するか、或いは通常のマット調の凹凸を形成するかにより、また、表皮層の構成に応じて、適する方法を選択して使用することができる。

【0010】従って、前記のような構成を探ることにより、合成皮革の表皮層に優れたマット調、或いはビーチスキン調の外観と触感を付与することができると共に、微細な凹凸の凹部の底部に、離型性を有する透明な合成樹脂が残存するように設けられているので、異なる色の合成皮革を繰り返し製造しても色調が損なわれることがなく、安全に繰り返し使用することのできる離型シートを提供することができる。

【0011】請求項2に記載した発明は、前記微細な凹凸が、その算術平均粗さ(R_a)が $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ で、凹凸の平均間隔(S_m)が $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ で、凹凸の平均傾斜(θ_a)が 45° 以上、 90° 未満となるように設けられていることを特徴とする請求項1記載の離型シートからなる。

【0012】上記微細な凹凸の算術平均粗さ(R_a)、及び凹凸の平均間隔(S_m)は、JIS B 0601-1994「表面粗さ一定義及び表示」に基づいて測定したものである。

(測定条件)
触針の先端半径： $5 \mu\text{m}$
荷重： 4mN
カットオフ値：表1に記載されている標準値を選択する
基準長さ：表2に記載されている標準値を選択する。
測定機器：表面粗さ測定装置Suf test-201
〔(株)ミツトヨ製〕を使用。

【0013】
【表1】
[表1] 標準値

Ra の範囲 [μm]		カットオフ値 λ_c [mm]	評価長さ L_n [mm]
を超える	以下		
(0.006)	0.02	0.08	0.4
0.02	0.1	0.25	1.25
0.1	2.0	0.8	4
2.0	10.0	2.5	12.5
10.0	80.0	8	40

() 内は参考値である。

【0014】本実施例によれば、離型性樹脂層の表面に形成する微細な凹凸の形状、即ち、ビーチスキン調の纖細な凹凸を形成するか、或いは通常のマット調の凹凸を形成するかにより、また、表皮層の構成に応じて、適する方法を選択して使用することができる。

【表2】

S_mを求めるときの基準長さ及び評価長さの標準値

S _m の範囲 [mm]		基準長さ L _s [mm]	評価長さ L _e [mm]
を超える	以下		
0.013	0.04	0.08	0.4
0.04	0.13	0.25	1.25
0.13	0.4	0.8	4.0
0.4	1.3	2.5	12.5
1.3	4.0	8	40

【0015】このような微細な凹凸の形状は、合成皮革の表面にピーチスキン調の外観と触感を付与するために適した形状であり、また、このような形状の微細な凹凸面に離型性を有する透明な合成樹脂の塗布液を塗布、乾燥して、その塗膜を剥がすことにより、微細な凹凸の凹部の底部、即ち、細部に入り込んだ前記樹脂が一層確実に途中で破断され、離型性を有する透明な合成樹脂を凹部の底部に残存させることができる。

【0016】従って、前記のような構成を探ることにより、請求項1に記載した発明の作用効果に加えて、合成皮革の表面に優れたピーチスキン調の外観と触感を一層確実に付与することができると共に、異なる色の合成皮革を繰り返し製造しても、微細な凹凸の凹部の底部には離型性を有する透明な合成樹脂が残存しているので離型性がよく、安全に繰り返し使用することのできる離型シートを提供することができる。

【0017】請求項3に記載した発明は、前記離型性樹脂層が、無機及び／又は有機の微粒子を含有する樹脂の塗膜層で形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の離型シートである。

【0018】離型シートの表面に微細な凹凸を備えた離型性樹脂層を形成する方法としては、金型を作製して離型性樹脂層に型付けする方法で形成することもできるが、離型性樹脂層の樹脂溶液に、適宜に選定した無機及び／又は有機の微粒子を分散させて塗布液を作製し、コーティングによる塗膜層で適する形状の微細な凹凸を備えた離型性樹脂層を形成することができる。従って、前記のような構成を探ることにより、請求項1または2に記載した発明の作用効果に加えて、表面に微細な凹凸を備えた離型性樹脂層を形成する際、作製に手間と時間、および費用のかかる金型などを必要とせず、コーティング方式で形成するので、低コストで生産性よく離型シートを製造することができる。

【0019】請求項4に記載した発明は、前記基材シートと離型性樹脂層の間に平滑性向上層が設けられていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の離型シートである。

【0020】上記平滑性向上層は、基材シートの平滑性を向上させるために設けるものであり、基材シートの表面にコートされたクレーコート層でもよく、また、充填剤などを適宜に分散させた樹脂液を基材シートの表面にコーティングして形成したコート層であってもよい。このような構成を探ることにより、前記請求項1乃至3のいずれかに記載した発明の作用効果に加えて、基材シートの表面の平滑性が向上するので、その上に形成する離型性樹脂層の表面の微細な凹凸を離型シートの全面で略一定に形成することができる。従って、このような離型シートを用いることにより、全面が均一なマット調、或いはピーチスキン調の合成皮革を製造することができる。また、平滑性向上層を設けることにより、基材シートに目止め性も付与することができるので、離型性樹脂層の厚さを薄くできる効果も得られる。

【0021】そして、請求項5に記載した発明は、前記請求項1乃至4のいずれかに記載の離型シートを用いて製造された合成皮革である。

【0022】このような構成を探ることにより、前記請求項1乃至4のいずれかに記載した発明の離型シートの離型性樹脂層の表面に形成された微細な凹凸を利用して、合成皮革の表皮層を形成できるので、その色調が損なわれることがなく、優れたマット調、或いはピーチスキン調の外観と触感を有する合成皮革を生産性よく提供することができる。

【0023】請求項6に記載した発明は、前記合成皮革の表皮層の最外層が、透明樹脂層で形成されていることを特徴とする請求項5に記載の合成皮革である。

【0024】このような構成の合成皮革は、その表皮層を形成する際、離型シート表面の微細な凹凸面に、先ず透明な表皮層用の樹脂液を塗布、乾燥し、次いで着色した表皮層用の樹脂液を塗布、乾燥して表皮層を形成し、その上に接着剤を用いて基布を貼り合わせた後、離型シートを剥がす方法で容易に製造することができる。従って、このような構成を探ることにより、請求項5に記載した発明の作用効果に加えて、合成皮革の表皮層の最外層が透明樹脂であるため、その製造工程で離型シートを

剥がした際、万一表皮層の樹脂の一部が離型シート側に取られるようなことがあっても透明樹脂であり、離型シートを着色樹脂で汚すことではなく、離型シートの繰り返し使用性を損なうことはない。また、合成皮革は、表皮層の最外層が透明樹脂で形成されているため、下層の着色樹脂層の色調に深みが付与され、独特の意匠効果を得ることができる。

【0025】請求項7に記載した発明は、前記透明樹脂層が、離型性を有することを特徴とする請求項6に記載の合成皮革である。

【0026】このような構成を採ることにより、請求項6に記載した発明の作用効果に加えて、合成皮革の表面が離型性を有するため、汚れにくく、また、汚れた場合でも汚れを取りやすくすることができる。更に、本発明の離型シートの製造の際、表面の離型性樹脂層の微細な凹凸の凹部の底部に予め離型性を有する透明な合成樹脂を残存するように設ける必要がなく、離型性樹脂層の表面に微細な凹凸を形成した離型シートをそのまま用いて前記合成皮革を製造することにより、自動的に微細な凹凸の凹部の底部に離型性を有する透明な合成樹脂が残存するように設けられ、異なる色の合成皮革を続けて製造しても色調が損なわれることがなく、安全に繰り返し使用することができるようになる。

【0027】
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、実施例の図面を参照して説明する。但し、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の図面に限定されるものではない。図1、図2は、それぞれ本発明の離型シートの一実施例の構成を示す模式断面図である。

【0028】図1に示した離型シート10は、基材シート1の上に、その表面に微細な凹凸4が設けられた離型性樹脂層2が積層されると共に、その微細な凹凸4の凹部の底部に、離型性を有する透明な合成樹脂5を残存せるように設けて構成したものである。このような離型性を有する透明な合成樹脂5を微細な凹凸の凹部の底部に設ける方法は、前述したように、例えば、離型性を有する透明な合成樹脂の塗布液を微細な凹凸面に塗布し、乾燥した後、形成された皮膜を剥がすことにより、微細な凹凸4の凹部に入り込んだ合成樹脂の一部が破断されて、凹部の底部に離型性を有する透明な合成樹脂5が残存するように設けられる。この離型性を有する透明な合成樹脂5の破断面は、不規則で微細な凹凸形状となるため、離型性樹脂層2の表面全体が大小微細な凹凸形状となり、合成皮革の表面に、高度のマット調やピーチスキン調の表面を形成するのに好適な形状となる。従って、この離型シート10を用いて合成皮革を製造することにより、その表面に優れたマット感、或いはピーチスキン感、即ち、ピーチスキンのような外観と触感を付与することができる。

【0029】図2に示した離型シート20は、前記図1

に示した離型シート10の構成において、基材シート1と離型性樹脂層2の間に、平滑性向上層3を追加して積層して構成したものであり、その他の構成は、総て前記図1に示した離型シート10と同様に形成して構成したものである。上記平滑性向上層3は、基材シート1が、表面平滑性に劣る場合、或いは、基材シート1に目止めを必要とする場合などに、必要に応じて基材シート1の表面に設けるものである。

【0030】本発明において、基材シート1には、各種コート紙、キャストコート紙、或いは、クラフト紙、上質紙などの紙のほか、紙以外にも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、各種ナイロンなどのポリアミドフィルム、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂フィルム、そして、価格は高いがポリイミドフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、ポリエーテルスルホン系フィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリアリレートフィルムなどのエンジニアリングプラスチックフィルムも使用することができる。更に、合成紙、金属箔、織布、不織布なども使用することができ、これらは単独、または適宜積層して使用することができる。

【0031】基材シート1に紙、或いは不織布など表面が比較的ラフな材料を使用する場合は、図2に示したように、その離型性樹脂層2の形成面に平滑性向上層3を設けることが好ましい。平滑性向上層3は、特に限定はされず、例えば、樹脂、または樹脂に無機充填剤、レベリング剤などを分散または溶解させた塗布液を塗布、乾燥して形成することができる。特に、基材シート1に紙を使用する場合、平滑性向上層はクレーコート層でもよく、その場合、厚さは20~40μm程度が好ましく、20~30μmが更に好ましい。このようなクレーコート層を設けることにより、紙の表面の平滑性を向上させることができるので、その上に離型性樹脂層を均一に形成することができる。

【0032】尚、基材シート1に前記プラスチックフィルムや金属箔を用いる場合は、通常、その表面が平滑であるため、平滑性向上層3を必要としないが、離型性樹脂層2との接着性が不足することがあり、その場合は、40コロナ放電処理、オゾン処理などの易接着性処理やプライマー塗布などを施すことができる。

【0033】離型性樹脂層2には、シリコーン系樹脂、アルキド系樹脂、メラミン系樹脂などの熱硬化性樹脂、電離放射線硬化型または熱可塑性などのアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、そして、ポリプロピレン、メチルペンテン系樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂などを、離型性樹脂層とその表面の微細な凹凸の形成方法に応じて適宜選定して使用することができる。これらの樹脂には、必要に応じてシリコーンなどの離型剤を添加することができる。

【0034】このような樹脂で形成される離型性樹脂層2の表面に、微細な凹凸を形成する方法としては、微細な凹凸を設けた金型を用いて賦型してもよいが、前記シリコーン系樹脂、アルキッド系樹脂、メラミン系樹脂などの熱硬化性樹脂や、電離放射線硬化型または熱可塑性などのアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂などの塗布液に、無機及び／又は有機の微粒子を分散させ、これを塗布、乾燥、硬化させる方法で、微粒子により離型性樹脂層の表面に目的とする微細な凹凸を形成することができる。

【0035】このような塗布方式で、表面に微細な凹凸を有する離型性樹脂層2を形成する場合、前記微粒子としては、無機の微粒子では、炭酸カルシウム、カオリイン、タルク、クレー、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの微粒子を使用することができ、また、有機の微粒子では、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、フッ化エチレン系樹脂、シリコーン樹脂、澱粉などの微粒子を使用することができる。これらの微粒子は、形成する微細な凹凸の形状に応じて、その粒径や形状を加味し、適宜選定して使用することができる。

【0036】尚、合成皮革の製造に用いる離型シートは、通常、高温度の条件で使用されるため、前記無機、有機の微粒子では、無機の微粒子が耐熱性に優れる点で適しており、なかでもシリカ、炭酸カルシウム、タルクの微粒子は、前記離型性樹脂層表面の微細な凹凸を、その算術平均粗さ(Ra)を0.5～15μm、凹凸の平均間隔(Sm)を0.5～10μm、凹凸の平均傾斜(θa)を45°以上、90°未満となるように形成する場合も、その形成が比較的容易であるため特に好ましく使用することができる。

【0037】このような微粒子の粒径は、形成する微細な凹凸の形状により異なるため一律ではないが、平均粒径で0.5～15μm程度の範囲が適当である。また、離型性樹脂層の樹脂に含有させる微粒子の量は、樹脂100重量部に対して、微粒子が10～85重量部の範囲が好ましい。微粒子の量が10重量部未満の場合は、離型性樹脂層の表面に均一なマット調や、ビーチスキン調の表面を形成することが難しくなるため好ましくない。また、微粒子の量が85重量部を超える場合は、コーティング適性が低下し、均一な離型面を得にくくなるため好ましくない。

【0038】上記微粒子を含有させた離型性樹脂の塗布量は、乾燥時の塗布量で1.0～20g/m²の範囲が好ましい。塗布量が1.0g/m²未満の場合は、均一な凹凸面の形成が難しくなると共に、離型性自体も不充分となる場合があるため好ましくない。また、20g/m²を超える塗布量は、凹凸形成能及び離型性能は既に充分であり、その必要性がなく、製造コストを上昇させ

ることになるので好ましくない。尚、前記離型性樹脂層2の塗布液の調合に際しては、離型性樹脂、微粒子、希釈溶剤などのほか、分散剤、レベリング剤、粘度調節剤、帯電防止剤、着色剤などの各種助剤を適宜配合することができる。

【0039】上記離型性樹脂層2の塗布液の塗布方法には、例えば、ロールコート、リバースロールコート、グラビアコート、ナイフコート、バーコート、マイクロバーコートなど公知のコーティング手段を用いて塗布することができ、また、必要な乾燥、硬化手段（加熱、紫外線照射、電子線照射など）を用いて、乾燥、硬化させて離型性樹脂層を形成することができる。このような離型性樹脂層2は、多層にして形成してもよく、その場合、加熱などの温度条件、各層の厚さを調整することにより、幅方向のカールを抑えることもできる。

【0040】また、離型シートの離型性樹脂層2の表面に形成された微細な凹凸4の凹部の底部に設ける離型性を有する透明な合成樹脂5は、樹脂自体が合成皮革の表皮層の樹脂に対して離型性を有するか、或いは離型剤の添加により離型性を付与できる透明な合成樹脂であって、塗布などにより微細な凹部の底部に充填できる樹脂であれば何でもよいが、例えば、合成皮革の表皮層用樹脂組成物から着色剤を除き、シリコーンなどの離型剤を添加した透明な樹脂組成物などを好適に使用することができる。具体例として、ポリウレタンレザー（以下、PUレザーと略記する）に用いるペースト状のポリウレタン組成物から着色剤を取り除き、シリコーンなどの離型剤を添加したポリウレタン組成物や、PVCレザーに用いるポリ塩化ビニル組成物（通常、PVCゾルを使用）から着色剤を取り除き、シリコーンなどの離型剤を添加したポリ塩化ビニル組成物（可塑剤、安定剤などの添加剤は含有してもよい）などが挙げられる。このような合成樹脂組成物の塗布には、ナイフコート、バーコート、ロールコート、グラビアコートなどの公知のコーティング方法を用いることができる。

【0041】
【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。
【実施例1】
④0 (離型シートの作製) 図2に示した構成でマットタイプの離型シートを作製し、また、それを用いて表面に薄い離型性透明樹脂層と着色樹脂層による2層構成の表皮層を有する合成皮革を作製することとし、先ず、離型シートを以下のように作製した。基材シート1として、米坪155g/m²のキャストコート紙〔王子製紙(株)製〕を使用し、そのキャストコート面に下記の組成の平滑性向上層用塗布液を、乾燥時の塗布量が5g/m²となるようにロールコーテーで塗布し、160°C、1分以上の条件で加熱乾燥して平滑性向上層3を形成した。
【0042】

(平滑性向上層用塗布液の組成)

- ①メラミン樹脂〔メラン28 日立化成(株)製〕220重量部
 ②アルキッド樹脂〔タルキッド133-60 日立化成(株)製〕100重量部
 ③酸触媒(バラトルエンスルホン酸)8.4重量部
 ④レベリング剤〔有機高分子型レベリング剤、「シャリーヌ」日信化学工業(株)製〕0.3重量部
 ⑤溶剤(トルエン/n-ブチルアルコール重量比1/1)980重量部

【0043】次いで、前記平滑性向上層3の上に、下記の組成の離型性樹脂層用塗布液を乾燥時の塗布量が10g/m²となるようにロールコーテーで塗布し、180*10

- (離型性樹脂層用塗布液の組成)
 ①メチロール化メラミン樹脂
 ②シリコーン変性アルキド樹脂
 ③酸触媒(バラトルエンスルホン酸)
 ④無機微粒子〔平均粒径2.5μmの未処理シリカ、サイシリシア430 富士シリシア(株)製〕10重量部
 ⑤無機微粒子〔平均粒径2.5μmの処理シリカ、サイシリシア436 富士シリシア(株)製〕10重量部
 ⑥溶剤(トルエン/n-ブチルアルコール重量比1/1)500重量部

上記離型性樹脂層用塗布液の塗布は、はじきの発生もなく均一に塗布することができ、加熱硬化後の平滑性向上層3と離型性樹脂層2との接着性も良好であった。また、形成された離型性樹脂層表面の微細な凹凸4の算術平均粗さ(Ra)は1.3μmであった。

【0044】尚、以上のように作製した離型シートの表面の微細な凹凸4の凹部の底部に離型性を有する透明な合成樹脂5を設ける方法は、この離型シートを用いて作製する合成皮革の表皮層を、着色樹脂層とその外側に設けられた離型性を有する透明な合成樹脂層との2層構成で形成するため、この離型シートをそのまま用いて合成皮革を作製し、離型シートを剥がした際、離型シート表面の微細な凹凸に入り込んだ合成皮革の最外層の離型性を有する透明な合成樹脂の一部が、破断されて凹部の底部に残存するように設ける方法とし、以下のように合成皮革(この場合PVCレザー)の作製を行った。

【0045】(合成皮革の作製)前記離型シートの離型性樹脂層2の表面に、合成皮革の表皮層として、先ず、PVC(分子量1000)を100重量部、可塑剤(DOP)を60重量部、分散型シリコーン系離型剤(アミノ変性シリコーン)1重量部の割合で混合してなるPVC組成物(ペースト)をグラビアコート法で乾燥時の塗布量が2g/m²となるように塗布、乾燥させ、次いでその上にPVC(分子量1000)を100重量部、DOPを60重量部、発泡剤を5重量部、安定剤を2.5重量部、着色剤〔セイカセブンNE-T-5794ブラック 大日精化工業(株)製〕を15重量部の割合で混合してなるPVCレザー表皮層用のPVC組成物(黒着色ペースト)を、ナイフコート法で乾燥時の塗布量が150g/m²となるように塗布し、190~200°C、2分の条件で加熱乾燥した後、その上に接着剤を用いて

* °C、1分以上の条件で加熱乾燥して、表面に微細な凹凸4を有する離型性樹脂層2を形成した。

上記離型性樹脂層2の上に、前記離型シートの離型性樹脂層2を貼り合わせ、乾燥、熟成後、離型シートを剥がして表面に微細な凹凸を有する実施例1の合成皮革(PVCレザー)を作製した。

【0046】上記実施例1のPVCレザーは、表面に離型性を有する透明なPVC樹脂層が薄く設けられ、深みのある黒色で優れたマット調の表面を有していた。また、剥離した離型シート表面の微細な凹凸の凹部の底部には表皮層の離型性を有する透明なPVC樹脂が残存しており、着色PVC樹脂の残存は全く認められなかった。この離型シートを用いて異なる色のPVCレザーを同様な方法で繰り返し5回作製したが、離型シートの剥離の際の抵抗力も小さく容易に剥離することができると共に、表皮層の着色PVC樹脂の転移もなく、いずれも優れたマット調のPVCレザーを生産性よく作製することができた。

【0047】[実施例2]前記実施例1の離型シートとそれを用いて製造された合成皮革(PVCレザー)の構成において、合成皮革をPUレザーに変更して作製することとし、離型シートは実施例1と同様に作製し、その表面の微細な凹凸4の凹部の底部に残存させる離型性を有する透明な合成樹脂5の材質と、合成皮革の2層構成の表皮層に用いた樹脂組成物を、以下のようなポリウレタン組成物に変更して、実施例2の離型シートおよび合成皮革(PUレザー)を作製した。

【0048】即ち、実施例1で作製した離型シートと同じ構成で離型シートを作製し、その離型性樹脂層2の微細な凹凸面に、先ず、ポリウレタン組成物〔レザミンNE-8811 大日精化工業(株)製〕を100重量部、シリコーン系離型剤としてアミノ変性シリコーンを0.5重量部とエポキシ変性シリコーンを0.5重量部、それに溶剤としてトルエンを25重量部、イソプロ

ビルアルコール(以下、IPA)を25重量部の割合で混合した塗布液を、グラビアコート法で乾燥時の塗布量が 1.5 g/m^2 となるように塗布、乾燥させ、次いでその上にポリウレタン組成物〔レザミンNE-8811

大日精化工業(株)製〕を100重量部、着色剤〔セイカセブンNET-5794ブラック〕を15重量部、トルエンを25重量部、IPAを25重量部の割合で混合したPUレザーの表皮層用ポリウレタン組成物(黒着色ペースト)を、ナイフコート法で乾燥時の塗布量が 1.5 g/m^2 となるように塗布し、 $100\sim120^\circ\text{C}$ 、2分の条件で乾燥した後、その上に接着剤を用いて基布を貼り合わせ、乾燥、熟成後、離型シートを剥がして表面に微細な凹凸を有する実施例2の合成皮革(PUレザー)を作製した。

【0049】上記実施例2のPUレザーは、表面に離型性を有する透明なポリウレタン樹脂層が薄く設けられ、前記実施例1で作製したPVCレザーと同様、深みのある黒色で優れたマット調の表面を有していた。また、剥離した離型シート表面の微細な凹凸の凹部の底部には表皮層の離型性を有する透明なポリウレタン樹脂が残存し*

(離型性樹脂層用塗布液の組成)

- ①メチロール化メラミン樹脂
- ②シリコーン変性アルキド樹脂
- ③無機微粒子〔平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の未処理シリカ、サイリシア430 富士シリシア(株)製〕
- ④酸触媒(パラトルエンスルホン酸)
- ⑤溶剤(トルエン/n-ブチルアルコール 重量比1/1)

50重量部

50重量部

40重量部

4.2重量部

5.50重量部

尚、上記離型シートの離型性樹脂層2の表面に形成された微細な凹凸面の算術平均粗さ(Ra)は $0.54 \mu\text{m}$ 、凹凸の平均間隔(Sm)は $9 \mu\text{m}$ 、凹凸の平均傾斜(theta)は 47° であり、合成皮革の表面にピーチスキン調の外観と触感を付与するための微細な凹凸形状として良好であった。

【0052】上記の離型シートを用いて、その表皮層が、外側の薄くて離型性を有する透明な合成樹脂層と着色樹脂層との2層で形成されるPUレザーを作製するため、離型シートの離型性樹脂層2の微細な凹凸面に、先ず、ポリウレタン組成物〔レザミンNE-8811 大日精化工業(株)製〕を100重量部、シリコーン系離型剤としてアミノ変性シリコーンを0.5重量部とエボキシ変性シリコーンを0.5重量部、それに溶剤としてトルエンを25重量部、イソプロピルアルコール(以下、IPA)を25重量部の割合で混合した塗布液を、グラビアコート法で乾燥時の塗布量が 2 g/m^2 となるように塗布、乾燥させ、次いでその上にポリウレタン組成物〔レザミンNE-8811 大日精化工業(株)製〕を100重量部、着色剤〔セイカセブンNET-5194レッド 大日精化工業(株)製〕を5重量部、トルエンを25重量部、IPAを25重量部の割合で混合したPUレザーの表皮層用ポリウレタン組成物(赤着色

*ており、着色ポリウレタン樹脂の残存は全く認められなかった。そして、この離型シートを用いて異なる色のPUレザーを同様な方法で繰り返し5回作製したが、前記PVCレザーの場合と同様、離型シートの剥離の際の抵抗力が小さく容易に剥離することができると共に、表皮層の着色ポリウレタン樹脂の転移もなく、初回と同様に優れたマット調の表面を有するPUレザーを生産性よく作製することができた。上記離型シートは、5回使用後も損傷が殆どなく、更に繰り返し使用が可能な状態であった。

【0050】〔実施例3〕図2に示した構成で合成皮革の表面にピーチスキン調の表面を形成できる離型シートとそれを用いて製造されたピーチスキン調の外観と触感を有する合成皮革を作製することとし、以下のように離型シートの作製と、合成皮革の作製を行った。

【0051】離型シートの作製は、実施例1の離型シートの作製において、平滑性向上層3の上に設けた離型性樹脂層2の塗布液の組成を下記の組成に変更したほかは、総て実施例1の離型シートと同様に作製して実施例3の離型シートを作製した。

離型性樹脂層用塗布液の組成

①メチロール化メラミン樹脂	50重量部
②シリコーン変性アルキド樹脂	50重量部
③無機微粒子〔平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の未処理シリカ、サイリシア430 富士シリシア(株)製〕	40重量部
④酸触媒(パラトルエンスルホン酸)	4.2重量部
⑤溶剤(トルエン/n-ブチルアルコール 重量比1/1)	5.50重量部

ベースト)を、ナイフコート法で乾燥時の塗布量が 1.5 g/m^2 となるように塗布し、 $100\sim120^\circ\text{C}$ 、2分の条件で乾燥した後、その上に接着剤を用いて基布を貼り合わせ、乾燥、熟成後、離型シートを剥がして表面に微細な凹凸を有する実施例3の合成皮革(PUレザー)を作製した。

【0053】上記実施例3のPUレザーの表面は、表皮層が着色ポリウレタン樹脂層の外側に離型性を有する透明なポリウレタン樹脂層が薄く形成された構成であり、独特のソフトな色感を呈し、良好なピーチスキン調の外観と触感を有していた。また、剥離した離型シート表面の微細な凹凸の凹部の底部には表皮層の離型性を有する透明なポリウレタン樹脂が残存しており、着色ポリウレタン樹脂の残存は認められなかった。そして、この離型シートを用いて異なる色のPUレザーを同様な方法で繰り返し5回作製したが、離型シートの剥離の際の抵抗力は比較的小さく容易に剥離することができ、また、作製したPUレザーの表面に他の色の着色ポリウレタン樹脂が転移することもなく、初回と同様に優れたピーチスキン調の外観と触感を有するPUレザーを生産性よく作製することができた。

【0054】〔発明の効果〕以上、詳しく述べたように、本発明に

よれば、合成皮革の製造に好適に用いられる離型シートであって、その離型性樹脂層の表面に、合成皮革の表面に優れたマット調、或いはピーチスキン調の外観と触感を付与することのできる微細な凹凸を備えると共に、その微細な凹凸の凹部の底部に離型性を有する透明な合成樹脂が残存するように設けられているので、合成皮革の表面に優れたマット調、或いはピーチスキン調の外観と触感を付与できると同時に、離型シートの合成皮革の表皮層に対する離型性が向上されており、合成皮革の製造に際して、離型シートを軽い力で剥離することができ、離型シートを傷めることなく離型シートの繰り返し使用回数を増すことができ、生産性も向上させることができ。また、異なる色の合成皮革を繰り返し製造した場合でも、色移りが防止され、合成皮革の色調を損なうことがなく安全に繰り返し使用することのできる離型シートを提供できる効果を奏する。また、このような離型シ*

*ートを用いて合成皮革を製造することにより、優れたマット調、或いはピーチスキン調の表面を備えた合成皮革を低成本で生産性よく提供できる効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

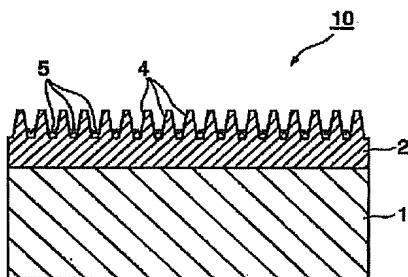
【図1】本発明の離型シートの一実施例の構成を示す模式断面図である。

【図2】本発明の離型シートの別の一実施例の構成を示す模式断面図である。

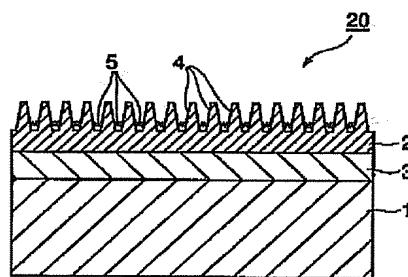
【符号の説明】

- | | |
|-------|------------------|
| 10 | 1 基材シート |
| | 2 離型性樹脂層 |
| | 3 平滑性向上層 |
| | 4 微細な凹凸 |
| | 5 離型性を有する透明な合成樹脂 |
| 10、20 | 離型シート |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F055 AA01 BA13 DA02 FA08 GA13
 4F100 AA00B AA20B AH00B AK01B
 AK01D AK36B AK36C AL06B
 AT00A BA02 BA03 BA04
 BA10A BA10B CC00C DD07B
 DD20B DE01B DG10A EH46
 GB90 JK15C JL02 JL11
 JL14B JN01B JN01D